



(19) RU (11) 2156650 (13) C1

(51) 7 B 01 J 8/20, C 07 C 1/06

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРИМ ЗНАКАМ

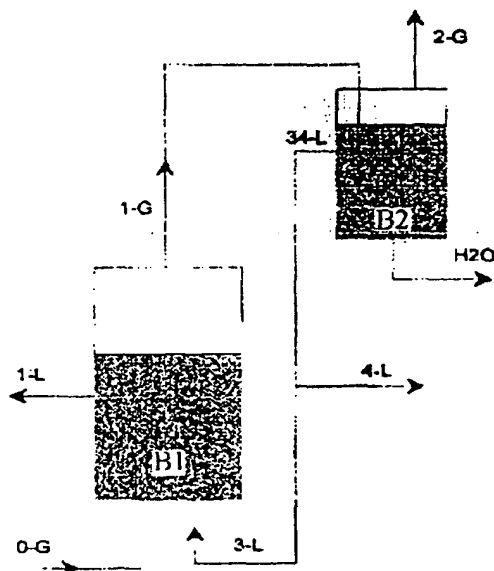
(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ**
к патенту Российской Федерации

1

(21) 98123706/12 (22) 30.12.1998
(24) 30.12.1998
(46) 27.09.2000 Бюл. № 27
(72) Анисеев В.Н.(RU), Ермакова Анна (RU)
(71) (73) Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН (RU)
(56) D.B. BUKUR et. Al. Fixed bed and slurry reactor studies of Fischer - Tropsh synthesis on precipitated iron catalyst.applied catalysis, 61, 1990, с. 329-349. АЛЕКСАНДРОВ И.А. Перегонка и ректификация в нефтепереработке. - М.: Химия, 1981, с. 334-342. SU 701529 A, 30.11.1979. US 423265 A, 27.12.1983. US 4471145 A, 11.09.1984. GB

2

2223029 A, 03.1990. US 5506272 A, 19.03.1996.
(98) 630090, г.Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 5, Институт катализа им. Г.К. Борескова, патентный отдел, Юдиной Т.Д.
(54) СПОСОБ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША (ВАРИАНТЫ) И СПОСОБ ВЫБОРА СТАЦИОНАРНОГО СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ В СЛАРИИ РЕАКТОРЕ
(57) Изобретение относится к области химической технологии и может быть использовано для синтеза предельных и непредельных углеводородов с предварительным разделением многокомпонентных, многофазных смесей на выходе из реактора на



Фиг.1

RU 2156650 C1

RU 2156650 C1



фракции требуемого состава, формирования жидкой стационарной реакционной среды, оптимизации процесса Фишера-Тропша. В реактор, содержащий жидкий растворитель, с суспензированным в нем катализатором, подают CO и H_2 , возвращают конденсированные продукты синтеза в реактор, причем изменением температуры в дефлегматоре или изменением доли конденсированных продук-

тов реакции, возвращаемых в реактор в количестве, не превышающем общее количество конденсирующихся продуктов с выхода реактора, изменяют компонентный состав возвращаемого в реактор конденсата. Для поддержания стационарного состава растворителя регулируют количество и состав возвращаемых в реактор жидких продуктов реакции. 3 с.п. ф-лы, 1 табл., 3 ил.

Изобретение относится к области химической технологии и может быть использовано для синтеза предельных и непредельных углеводородов с предварительным разделением многокомпонентных, многофазных смесей на выходе из реактора на фракции требуемого состава, формирования жидкой стационарной реакционной среды, оптимизации процесса Фишера-Тропша.

В настоящее время разведанные и прогнозируемые запасы природного газа существенно превосходят запасы нефти, поэтому создание новых, комплексных технологий переработки синтез-газа в жидкие моторные топлива, синтеза олефинов и парафинов представляет весьма актуальную задачу в мире, в том числе и России. Кроме того, единственным эффективным способом получения тяжелых парафинов, а также основным процессом получения углеводородных топлив из природного газа остается процесс синтеза Фишера-Тропша.

Современные методы создания новых технологий и способов осуществления процессов базируются на принципах математического моделирования. Для этого, используя современные знания о физико-химических основах процесса (основы катализа, кинетические закономерности сложных реакций, термодинамику фазовых превращений), создаются компьютерные аналоги технологических схем и процессов, позволяющие эффективно проводить оптимизацию технологии на стадии проектирования, выбрать ее наиболее эффективные варианты и способы осуществления процесса.

Ключевым элементом технологии получения углеводородных топлив в процессе Фишера-Тропша является реактор синтеза. Каталитический процесс в реакторе определяет требования к исходному сырью, следовательно, задает основные элементы технологии получения синтез-газа. Сложный состав продуктов, получаемых в реакторе, в свою очередь определяет выбор основных технологических стадий, которые должны следовать за реакторным блоком.

В настоящее время в промышленности для синтеза ФТ используется несколько разновидностей каталитических реакторов и способов осуществления процесса. В последнее время все большее внимание уделяют способу осуществления процесса в реакторе с трехфазным суспензированным слоем, так называемому процессу в сларри реакторе, особенно с тех пор, как преимущества такого способа стали очевидными при его промышленной реализации на заводе САСОЛ-II.

(Satterfield C.N., Huff G.A. Usefulness of a slurry-type Fischer-Tropsch reactor for processing synthesis gas of low hydrogen - carbon monoxide ratios. *Can. Jour. Chem. Eng.*, 1982, v 60, N 1, P. 159-162; Lang X., Akgerman A., Bukur D.B. Steady state Fischer-Tropsch synthesis in supercritical propane. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, v. 34, N 1, P. 72-77; Jager B., R.Espinosa. Advances in low temperature Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Today* 23 (1995) 17-28).

Известен способ формирования растворителя жидких продуктов синтеза ФТ в сларри реакторе, принятый нами в качестве аналога (Lang X., Akgerman A., Bukur D.B. Steady state Fischer-Tropsch synthesis in supercritical propane. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, v. 34, N 1, P. 72-77; Jager B., R.Espinosa. Advances in low temperature Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Today* 23 (1995) 17-28; Сторч Г., Голамбик Н., Андерсон Р. Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода. Москва, ИЛ, 1954, 516 с; (The Fischer-Tropsch and related syntheses. Storch H" Golambic N., Anderson R. New York - London, 1951); Saxena S.C. Bubble column reactors and Fischer-Tropsch synthesis. *Catal. Rev.-Sci. Eng"* v 37, N 2, P. 227-309, 1995).

Способ осуществления процесса синтеза Фишера-Тропша в реакторе такого типа заключается в подаче исходного синтез-газа в объем жидких продуктов реакции, находящихся в растворителе (далее - растворитель), в котором суспензирован катализатор. Исходный синтез-газ в виде пузырей проходит через суспензию, где реагирует на катализаторе с образованием легких и тяжелых углеводородов и воды. Тяжелые углеводороды, в основном, остаются в жидкой фазе и выводятся из реактора вместе с растворителем и катализатором в количестве, обеспечивающем постоянный уровень растворителя в реакторе. Легкие и часть тяжелых углеводородов, непрореагировавшие газы и вода уносятся выходящим газом из реактора, поступают в разделительные устройства. Для разделения образовавшихся углеводородов на легкие моторные топлива, дизельные и тяжелые фракции, для отделения воды применяется сложный технологический комплекс.

Известен способ осуществления процесса и формирования растворителя в реакторе Фишера-Тропша, принятый нами за прототип (D.B.Bukur, S.A.Patel, X.Lang. Fixed bed and slurry reactor studies of Fischer-Tropsch synthesis on precipitated iron catalyst. *Applied Catalysis*, 61 (1990) 329-349). Такой способ

реализуется в сларри реакторе, относящемся к классу трехфазных реакторов - газ-жидкость-твердый катализатор. В таком реакторе мелкодисперсный катализатор суспензирован в жидкой фазе, частицы катализатора поддерживаются в псевдооживленном состоянии за счет перемешивания жидкой фазы газовыми пузырями и мешалкой. Парогазовая фаза, содержащая не прореагировавшие CO и H_2 с насыщенными парами продуктов реакции, выходит из реактора и поступает в конденсатор в котором конденсируются высококипящие продукты реакции при температуре конденсатора, которые возвращаются в сларри реактор.

К недостаткам прототипа можно отнести следующие.

1. Количество возвращаемого в реактор конденсата не регулируется, зависит от температуры конденсатора, скорости реакции.

2. Стационарный состав растворителя формируется только выбором начального состава исходного растворителя, температурой или давлением в реакторе, но поскольку температура и давление в газожидкостных системах - взаимно зависящие параметры, управлять можно будет только одним из них, да и то в узком диапазоне его изменения.

Изобретение решает задачи создания способа предварительного разделения продуктов реакции синтеза Фишера-Тропша на выходе из реактора на несколько углеводородсодержащих фракций; способа формирования стационарного состава растворителя.

Задачи предварительного разделения решаются: регулированием доли возвращаемых в реактор конденсированных продуктов (рефлюкс) в количестве, не превышающим общее количество конденсирующихся продуктов с выхода реактора; изменением компонентного состава возвращаемого конденсата.

Задача формирования стационарного состава растворителя, обеспечивающего требуемую селективность и производительность целевой углеводородной фракции, решается выбором количества и состава возвращаемого в реактор жидкого продукта.

На фиг.1 представлена принципиальная схема, иллюстрирующая способы разделения и формирования состава растворителя в процессе реакции синтеза Фишера-Тропша. Здесь синтез-газ, поток 0_G , с заданным соотношением CO/ H_2 подают в реактор синтеза (блок B1). Сюда же поступает возвратный поток конденсата 3_L , получаемый в дефлегматоре (блок B2), после отделения воды.

Поток парогаза 1_G после реактора поступает на охлаждение в дефлегматор. Здесь при температуре дефлегматора (T_2) происходит конденсация части продуктов синтеза. Компонентный состав образовавшегося конденсата жестко связан фазовым равновесием с температурой. Образовавшаяся жидкая углеводородная фракция 34_L делится на две части: поток 3_L и поток 4_L . Первую часть возвращают в реактор, а его вторую часть, поток 4_L , подают на дальнейшую переработку. Отношение потока рефлюкса 3_L к потоку 34_L задают коэффициентом β . Этот параметр, как и температура дефлегматора T_2 , которая меняет состав конденсата, являются управляющими параметрами процесса.

В условиях синтеза, при температурах 530-550 K, поступающий в реактор сухой синтез-газ непрерывно насыщается парами углеводородов, которые уходят из реактора вместе с газообразными продуктами реакции. В результате, при большом испарении, поток 1_L может стать отрицательным, что равноценно непрерывному уменьшению объема жидкости-растворителя в реакторе. Поток рефлюкса компенсирует унос жидкой фазы из реактора и обеспечивает стационарный состав жидкой фазы в реакторе.

В таблице приведены параметры процесса, при которых проводились расчеты и получены примеры. Такие параметры, как температура, давление, объемная скорость, соотношение H_2/CO в исходном газе поддерживают постоянными.

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. В качестве исходного растворителя в реакторе используют октакозан ($C_{28}H_{58}$) с температурой плавления 334,3 K, температурой кипения 610 K.

Варьируют коэффициент β , определяющий долю возвращаемого конденсата - поток 3_L . Температуру конденсации в дефлегматоре принимают равной 373K.

На фиг. 2(a,b) приведены распределения углеводородов по фракциям в выходных потоках соответственно при $\beta=1$ и при $\beta=0,5$. При $\beta=1$ образуются два выходящих целевых потока из реактора: поток жидкости (1_L) и поток парогаза после дефлегматора (2_G). При $1 > \beta > 0$ число выходящих потоков равно трем, поскольку к двум предыдущим добавляется еще часть потока (4_L), не возвращаемая на реактор.

Рассматривается случай $\beta = 1$, фиг. 2a. В выходящих потоках видно четкое разделение спектров на легкие и тяжелые фракции. Таким образом, в отличие от

открытой схемы, рефлюкс дает возможность получить разделение на легкие и тяжелые углеводородные фракции.

В случае $\beta < 1$, фиг. 2b - как отмечалось выше, отбирают три фракции полупродукта из реактора, четко разделенные на легкие, средние и тяжелые углеводороды. Таким образом, количеством рефлюкса существенно воздействуют на процесс разделения углеводородных продуктов синтеза на фракции.

Пример 2. Варьируют состав возвращаемых конденсированных продуктов изменением температуры в дефлегматоре, при которой проводят конденсацию парагаза, выходящего из реактора. На фиг. 2b, 3 (a,b) приведены распределения углеводородов по фракциям в выходных потоках 2-G, 4-L и 1-L из реактора при трех температурах дефлегматора: 373K, 423K и 473K, соответственно, и $\beta = 0,5$. Из чертежей следует, что с изменением состава конденсата в результате увеличения температуры дефлегматора разделение становится более четким, спектры тяжелых и легких углеводородных фракций еще больше расхо-

дятся в разные стороны. Таким образом, варьированием состава конденсата, возвращаемого в реактор, воздействуют на степень разделения продуктов на выходе реактора синтеза Фишера-Тропша.

Пример 3. С целью выбора стационарного состава растворителя в сларри реакторе синтеза Фишера-Тропша регулируют компонентный состав и долю жидких углеводородов, возвращаемых в реактор. Поскольку фракционный состав выходного потока 1-L из реактора соответствует фракционному составу растворителя, из фиг. 2(a,b) и 3 (a,b) следует, что регулирование доли жидких углеводородов и компонентного состава возвращаемых в реактор жидких углеводородов приводит к изменению состава растворителя.

Как видно из примеров, предлагаемый способ позволяет осуществлять разделение продуктов реакции синтеза Фишера-Тропша на выходе из реактора на несколько углеводородсодержащих фракций, формировать стационарный состав растворителя.

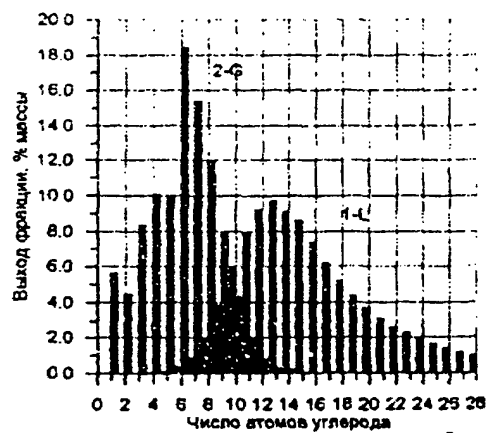
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ осуществления процесса синтеза Фишера-Тропша в сларри реакторе, включающий подачу в реактор, содержащий жидкий растворитель с суспензированным в нем катализатором, газов СО и водорода, возврат конденсированных продуктов синтеза в реактор, *отличающийся* тем, что изменением температуры в дефлегматоре изменяют компонентный состав возвращаемого конденсата.

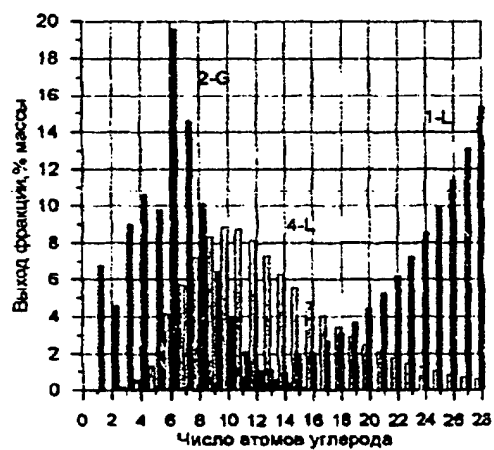
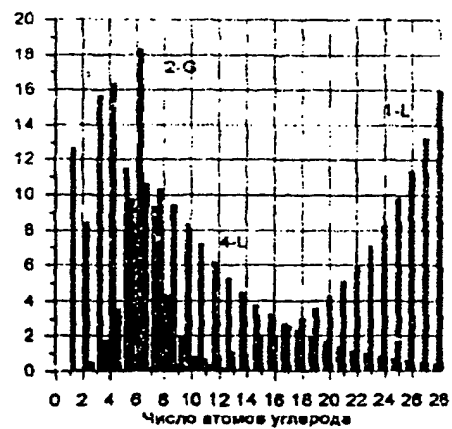
2. Способ осуществления процесса синтеза Фишера-Тропша в сларри реакторе, включающий подачу в реактор, содержащий жидкий растворитель с суспензированным в нем катализатором, газов СО и водорода, возврат конденсированных продуктов синтеза в реактор, *отличающийся* тем, что долю конденсированных продуктов реакции, воз-

вращаемых в реактор, изменяют в количестве, не превышающем общее количество конденсирующихся продуктов с выхода реактора, что приводит к изменению компонентного состава возвращаемого в реактор конденсата.

3. Способ выбора стационарного фракционного состава растворителя в сларри реакторе синтеза Фишера-Тропша, заключающийся в возврате конденсирующихся продуктов синтеза, *отличающийся* тем, что регулируют компонентный состав возвращаемых в реактор жидких продуктов реакции и регулируют долю возвращаемых в реактор жидких продуктов реакции в количестве, необходимом для поддержания стационарного состава растворителя.



Фиг.2(a,b)



Фиг.3(a,b)

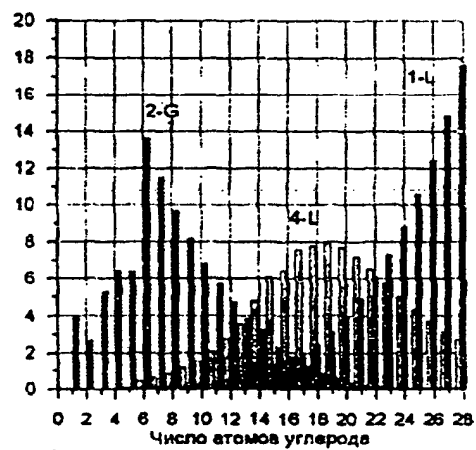



Таблица. Суммарная информация о процессе.

Температура реакции	К	533
Давление	МПа	2.0
Объемная скорость	нм ³ /кг кат./час	0.68
Отношение CO/H ₂	-----	1.0
Конверсия CO	%	35.84-37.47
Конверсия H ₂	%	76.14-78.97
Суммарный выход углеводородов	кг/кг превр. CO	0.50
CH ₄	% массы	3.53
C ₂ - C ₄	"	12.93
C ₅ - C ₁₁	"	55.61
C ₁₂ - C ₁₈	"	20.27
C ₁₉ - C ₂₈	"	7.66

Заказ  Подписное
 ФИПС, Рег. ЛР № 040921
 121858, Москва, Бережковская наб., д.30, корп.1,
 Научно-исследовательское отделение по
 подготовке официальных изданий

Отпечатано на полиграфической базе ФИПС
 121873, Москва, Бережковская наб., 24, стр.2
 Отделение выпуска официальных изданий